

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-106333

(43)Date of publication of application : 20.04.1999

(51)Int.Cl.

A61K 31/015

A61K 9/19

A61K 31/07

A61K 31/355

A61K 31/59

A61K 31/595

(21)Application number : 09-282739

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1997

(72)Inventor : MORI TOSHIKI
MIMURA HITOSHI

(54) PRODUCTION OF POWDER CONTAINING FAT-SOLUBLE VITAMIN AND/ OR CAROTENOID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method capable of reducing an amount of gelatin used and lowering the temperature of heating treatment in a method for producing powder which contains a fat-soluble vitamin and/or carotenoid and does not collapse even in hot water.

SOLUTION: This method for producing power comprises changing an emulsion comprising (a) a fat-soluble vitamin and/or carotenoid, (b) gelatin in which pH measured by a method specified in JIS K6503 is 2-5, (c) reducing saccharide, (d) starch and (e) water to droplet, catching the droplet in starch powder to form fine particles and subjecting the resultant fine particles to heat treatment at 45-85°C.

特開平11-106333

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
A 6 1 K 31/015	A D F	A 6 1 K 31/015
9/19		31/07
31/07		31/355
31/355	A D L	A D L
31/59	A D F	A D F
		31/595
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願平9-282739	(71) 出願人 000001085
(22) 出願日	平成9年(1997) 9月30日	株式会社クラレ
		岡山県倉敷市酒津1621番地
		(72) 発明者 森 俊樹
		新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株
		式会社クラレ内
		(72) 発明者 三村 仁之
		新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株
		式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 脂溶性ビタミンおよび/またはカロチノイドを含有する粉末の製造法

(57) 【要約】

【課題】 脂溶性ビタミンおよび/またはカロチノイドを含有し、熱水中でも崩壊しない粉末を製造する方法であって、ゼラチンの使用量を低減するとともに、加熱処理の温度を低下させることができる方法を提供する。

【解決手段】 a) 脂溶性ビタミンおよび/またはカロチノイド、

b) J I S K 6 5 0 3 に規定された方法で測定した pH が 2 ～ 5 であるゼラチン、

c) 還元糖、

d) でんぷん、および

e) 水

からなる乳濁液を液滴に変え、該液滴をでんぷん粉末中に捕集することによって微粒子を形成し、得られた微粒子を 45℃～85℃で加熱処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a)脂溶性ビタミンおよび／またはカロチノイド、

b) J I S K 6503に規定された方法で測定したpHが2～5であるゼラチン、

c)還元糖、

d)でんぷん、および

e)水

からなる乳濁液を液滴に変え、該液滴をでんぷん粉末中に捕集することによって微粒子を形成し、得られた微粒子を45℃～85℃で加熱処理することからなる、脂溶性ビタミンおよび／またはカロチノイドを含有する粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脂溶性ビタミンおよび／またはカロチノイド（以下、これらを有効成分と略称することがある）を含有する粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ビタミンAアセテートなどの脂溶性ビタミンまたはβ-カロテンなどのカロチノイドは、従来、動物飼料あるいは食品への添加剤として幅広く使用されている。脂溶性ビタミンまたはカロチノイドは、熱または酸の影響によって容易に劣化し、その活性が低下しやすい化合物であるため、動物飼料あるいは食品として加工される条件下においてその活性が維持されるように、一般にゼラチンなどのマトリックス中に埋め込まれた形の粉末に調製される。近年では、このような粉末に対し、熱水中でも崩壊しないという性質を有することが要求されるようになってきている。

【0003】脂溶性ビタミンまたはカロチノイドを含有し、熱水中でも崩壊することのない粉末の製造方法としては、例えば、

①脂溶性ビタミンおよび／またはカロチノイド、水、ゼラチンおよびブドウ糖、果糖等の還元糖からなる乳濁液を液滴に変え、得られた液滴をでんぷん粉末中に捕集することによって微粒子を形成し、得られた微粒子を約90～180℃、好ましくは105～150℃で加熱処理する方法（米国特許第4,670,247号明細書参照）、

②脂溶性ビタミンおよび／またはカロチノイド、水、ゼラチン、でんぷんおよび還元糖に加えてアミノ化合物を含有する塩基性の乳濁液を液滴に変え、得られた液滴をでんぷん粉末中に捕集することによって微粒子を形成し、得られた微粒子を約60～180℃、好ましくは70～130℃で加熱処理する方法（特開平6-65062号公報参照）、などが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記①の方法では、加

熱処理によって糖のカルボニル基とゼラチン分子の遊離アミノ基との間に交叉結合を形成させ、得られた粉末において熱水中でも崩壊しないという性質を発現させている。この方法では、糖のカルボニル基とゼラチン分子の遊離アミノ基との間に交叉結合を有為に起こさせるために、高価なゼラチンを比較的多量に（粉末の乾燥重量に対する割合として35～45重量％）使用することが必要である。また、有効成分である脂溶性ビタミンおよび／またはカロチノイドは前記のとおり熱の影響によって劣化しやすい化合物であるので加熱処理における熱的負荷は可能な限り少なくすることが望ましい。上記①の方法において採用されている加熱処理の温度は約90℃以上であるので、より低い温度で上記の交叉結合を形成させることが望まれる。一方、上記②の方法では、上記①の方法に比べてゼラチンの使用量を低減させることができるが、乳濁液の調製に際し、アミノ化合物を比較的多量に（ゼラチンに対して10～35重量％）添加する必要がある。また、上記②の方法では約60℃以上で加熱処理できるとされているものの、その実施例において具体的に採用されている温度は100℃以上であり、より低い温度での加熱処理によって上記の交叉結合を形成できることが望まれる。

【0005】しかし本発明は、熱水中でも崩壊することのない、脂溶性ビタミンおよび／またはカロチノイドを含有する粉末の製造方法であって、アミノ化合物等の成分を添加することなくゼラチンの使用量を低減させるとともに、加熱処理における熱的負荷を低減できる方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の脂溶性ビタミンおよび／またはカロチノイドを含有する粉末の製造法において、特定のゼラチンを使用することにより上記の課題を解決できることを見出し、さらに検討した結果、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、

a)脂溶性ビタミンおよび／またはカロチノイド、

b) J I S K 6503に規定された方法で測定したpHが2～5であるゼラチン、

c)還元糖、

d)でんぷん、および

e)水

からなる乳濁液を液滴に変え、該液滴をでんぷん粉末中に捕集することによって微粒子を形成し、得られた微粒子を45℃～85℃で加熱処理することからなる、脂溶性ビタミンおよび／またはカロチノイドを含有する粉末の製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】まず、本発明では、上記のa)～e)で示される各成分からなる乳濁液を調製する。本発明において使用される脂溶性ビタミン（上記の成分a)）とし

では、例えば、ビタミンAアセテート、ビタミンAパルミテート、ビタミンA（レチノール）、ビタミンAアルデヒド（レチナール）、ビタミンA酸等のビタミンA類；コレカルシフェロール（ビタミンD₃）、エルゴカルシフェロール（ビタミンD₂）、1 α 、25-ジヒドロキシコレカルシフェロール（活性型ビタミンD₃）またはこれらの誘導体等のビタミンD類； α -トコフェロール、 γ 、 δ 、 ϵ -トコトリメチルトルコトリエノール等のビタミンE類；2-フタルキシル-3-メチル-1, 4-ナフトキノ（ビタミンK₂）、2-メチル-1, 4-ナフトキノ（ビタミンK₃）等のビタミンK類などが挙げられる。また、本発明において使用されるカロチノイド〔上記の成分a〕としては、例えば、 β -カロチン、カンタキサンチン、アスタキサンチン、ルテインなどが挙げられる。

【0008】また本発明において使用するゼラチン〔上記の成分b〕は、JIS K 6503に規定された方法で測定したpHが2～5であることが必要である。本発明において上記のpHが2より小さいゼラチンを使用すると、脂溶性ビタミンおよびカロチノイドの安定性が低下し、粉末の製造時にその活性が低下してしまう。一方、本発明において上記のpHが5より大きいゼラチンを使用すると、熱水中でも崩壊しない粉末を得るためには、加熱処理における熱的負荷を大きくする必要があるのが好ましくない。ゼラチンのpHは4～5であることが好ましい。なお、本発明でいう、「熱水中でも崩壊しない」とは、得られた粉末を沸騰水中に入れて3分間経過した後であっても、該粉末中の有効成分が水中に溶出しない状態をいう。

【0009】本発明においては、適度の酸性値を示すゼラチンを使用していることから、還元糖のカルボニル基が活性化され、ゼラチンの遊離のアミノ基との相互作用による「熱水中でも崩壊しない」という性質の発現が低い温度での加熱処理によっても可能となっているものと考えられる。

【0010】ゼラチンとしては、一般にタイプAあるいはタイプBとして知られているものが入手容易であり、どちらのタイプのものを使用してもよい。ゼラチンのpHが上記の範囲からはずれている場合には、例えば、塩酸、硫酸、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、リン酸、リン酸一水素ナトリウム、リン酸一水素カリウム等の鉱酸またはその塩；酢酸、プロピオン酸等の有機酸を用いてpHが上記の範囲内となるように調整すればよい。ゼラチンのpHの調整は、通常、水の存在下、ゼラチンに上記の鉱酸またはその塩や有機酸の所望量を添加することによって行われる。

【0011】なお、乳濁液の調製に際し、これらの鉱酸、有機酸の所望量をゼラチンとは別に添加することもできる。本発明は、このような実施態様も包含する。また、本発明では、使用するゼラチンにおいて、その硬

度を表すブルームの値は特に制限されない。

【0012】ゼラチンの使用量は、有効成分に対して、通常0.5～1.5倍重量の範囲であり、有効成分に対して0.7～1.3倍重量の範囲であることが好ましい。

【0013】本発明で使用する還元糖（上記の成分c）としては、グルコース（ぶどう糖）、フルクトース（果糖）、アラビノース、キシロース、リボース、ラクトース（乳糖）、マルトース（麦芽糖）、セロビオースなどが挙げられる。還元糖は一種類のものを使用してもよいし、転化糖（グルコースとフルクトースの混合物）やグルコースとキシロースの混合物など二種類以上の混合物を使用してもよい。還元糖の使用量は、有効成分に対して、通常0.7～2倍重量の範囲である。

【0014】また、本発明で使用可能なでんぷん〔上記の成分d〕としては、例えば、馬鈴薯やトウモロコシなどから取得された生でんぷん；酸化でんぷん、アセチル化でんぷん、メチル化でんぷん、カルボキシメチル化でんぷん等の変性でんぷんなどが挙げられる。本発明においてでんぷんは、ゼラチンの使用量の低減に役立っていると考えられる。でんぷんの使用量は、有効成分に対して、通常0.1～1倍重量の範囲である。

【0015】本発明における水〔上記の成分e〕の使用量は、特に制限されるものではないが、有効成分に対して、通常1～10倍重量の範囲である。

【0016】本発明では、有効成分の活性を維持することを目的として、必要に応じて2、6-ジ- ϵ -アピナルヒドロキシトルエン（BHT）、2- α -ブチル-4-ヒドロキシアニソール（BHA）、6- α -エトキシ-1, 2-ジヒドロ-2, 2, 4-トリメチルキノリン（エトキシキン）等の酸化防止剤などを上記の成分a～e）とともに使用することもできる。

【0017】本発明において、上記a)～e)の成分からなる乳濁液を調製する方法としては、公知の方法を利用すればよく、例えば、pHが2～5であるゼラチンの水溶液に、脂溶性ビタミンおよび/またはカロチノイド、還元糖、でんぷん、および必要に応じて使用される酸化防止剤等の他の成分を添加して、ホモジナイザー等の公知の手段を用いて乳化させる方法が挙げられる。乳濁液の調製は、通常、室温～80℃で実施されるが、50℃～60℃で実施することが好ましい。

【0018】次に、本発明では、上記で得られた乳濁液を液滴に変え、該液滴をでんぷん粉末中に捕集することによって微粒子を形成する。上記で得られた乳濁液を液滴に変える方法としては、公知の方法を利用することができ、例えば、口径1.0～2.0mmの噴霧ノズルから、15～30 kg/cm²の圧力で上記の乳濁液を噴霧する方法が挙げられる。また、上記の方法で生成した液滴をでんぷん粉末中に捕集する方法についても特に制限はなく、公知の方法が採用される。その具体例を示せ

ば、でんぶん粉末の固定床土上に上記液滴を落下させる方法、上記の乳濁液の噴霧をでんぶん粉末を分散させてなる空気中にて実施する方法などが挙げられる。

【0019】ここで使用されるでんぶんの具体例としては、乳濁液の成分①の説明の部分において例示したものと同一ものを挙げることができ、例示した範囲内において、乳濁液の成分①として使用されるものとは異なるものを使用してもよい。また、でんぶん粉末の大きさは、実質的に完全に200メッシュ（開口：74μ）のふるいを通過する範囲であることが好ましい。

【0020】上記の方法によって得られる微粒子は、通常、実質的に完全に10メッシュのふるいを通過し、200メッシュのふるい上に保持される範囲の大きさを有しているが、実質的に完全に200メッシュのふるいを通過し、170メッシュのふるい上に保持される範囲の大きさを有していることが好ましい。

【0021】本発明では、上記の方法によって得られた微粒子に対して45℃～85℃での加熱処理を行う。ここで加熱処理を行う温度が45℃より低いと、熱水中でも崩壊しない粉末を得ることができない。一方、加熱処理を行う温度が85℃より高いと、加熱処理における熱的負荷が大きくなり有効成分が劣化しやすい。加熱処理を行う温度は60～85℃の範囲であることが好ましい。

【0022】かかる加熱処理により、微粒子は水分を失って乾燥されるとともに、還元糖のカルボニル基とゼラチンの遊離アミノ基との間の相互作用により熱水中でも崩壊しないという性質を発現する。

【0023】ここで微粒子の加熱処理は、公知の方法に従って実施することができるが、通常の乾燥装置を用いて行うのが簡便である。加熱処理に要する時間は、使用する還元糖の種類や加熱処理を行う温度により異なるが、通常、10分～30時間程度である。なお、還元糖としてキシロースやリボースなど遊離のアルデヒド基が存在しやすい糖を使用すると比較的低温かつ短時間の加熱処理により熱水中でも崩壊しないという性質を発現させることができる。

【0024】本発明における加熱処理は、従来法において加熱処理とは別個の工程として位置づけられている乾燥処理の温度とほぼ同じ範囲の温度で実施され、従来法における乾燥処理と加熱処理を一つの工程として行っていることとなるので、脂溶性ビタミンおよび/またはカロチノイドを含有する粉末の製造工程が簡略化される。

【0025】本発明における加熱処理は、常圧、減圧、加圧のいずれの圧力下にも実施してもよい。また、得られる粉末同士が互いに付着することを防止するために、本発明の加熱処理は、回転、振動、攪拌などの方法で、微粒子を流動させながら実施することが好ましい。

【0026】上記の方法により得られた脂溶性ビタミンおよび/またはカロチノイドを含有する粉末は、過剰量

のでんぶん粉末から分離することが好ましい。かかる分離操作は、適切なサイズのふるいを使用する方法、空気流等によってでんぶん粉末を飛散させる方法などの公知の方法に従って実施できるが、本発明では、前記の加熱処理を、温度を調整した乾燥空気または窒素の気流と流動床からなる乾燥装置を用いて行うことにより、加熱処理と同時に過剰量のでんぶん粉末の分離を行うことができ、脂溶性ビタミンおよび/またはカロチノイドを含有する粉末の製造時の操作を簡略化することができる。

【0027】本発明の方法によって得られる粉末は、通常50～800μmの範囲の大きさを有しており、熱水中でも崩壊することがなく、しかも有効成分の活性が維持されているので、動物飼料あるいは食品添加剤として有効に使用できる。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0029】実施例1

JIS K6503に規定された方法で測定したpHが4.1であるゼラチン（タイプA、119ブルーム、含水率11.9%）の10kgと水41kgの混合物に、酸化でんぶん4.3kgおよびグルコース12kgを添加し、60℃で攪拌した。得られた混合物に、加熱溶解したビタミンAアセテート8kg（290万IU/g）およびエトキシキン2.4kgを添加し、ホモジナイザーを用いて60℃で2分間乳化し、ビタミンAアセテートを含有する乳濁液を得た。得られた乳濁液を噴霧ノズル（口径：1.5mm）から22kg/cm²の圧力で、アセチル化でんぶんの粉末を200g/m³の割合で分散させてなる温度30℃の乾燥空気流中に噴霧し、乳濁液の液滴の表面がアセチル化でんぶんで被覆されてなる微粒子を得た。落下してきた微粒子を流動層式乾燥器中に導入し、80℃の乾燥空気を用いて10時間加熱処理を行い、ビタミンAアセテートを含有する粉末29.8kg（ビタミンAアセテートの含有量：48万IU/g）を得た。なお、かかる加熱処理において、過剰に用いたアセチル化でんぶんの粉末は乾燥空気流によって除去された。また、得られた粉末を水に入れ、3分間煮沸したが、粉末はわずかに膨潤しただけで、形状は保たれ、ビタミンAアセテートの沸騰水中への溶出は認められなかった。

【0030】実施例2

実施例1において、グルコース12kgに代えてフルクトース12kgを使用したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、ビタミンAアセテートを含有する粉末28kg（ビタミンAアセテートの含有量：48万IU/g）を得た。得られた粉末を水に入れ、3分間煮沸したが、粉末はわずかに膨潤しただけで、形状は保たれ、ビタミンAアセテートの沸騰水中への溶出は認められな

った。

【0031】実施例3

実施例2において、フルクトース12kgに代えてキシロース12kgを使用したこと以外は実施例2と同様の操作を行い、ビタミンAアセテートを含有する粉末28.5kg（ビタミンAアセテートの含有量：49万IU/g）を得た。得られた粉末を水に入れ、3分間煮沸したが、粉末はわずかに膨潤しただけで、形状は保たれ、ビタミンAアセテートの沸騰水中への溶出は認められなかった。

【0032】実施例4

実施例2において、フルクトース12kgに代えてグルコース10kgおよびキシロース2kgを使用したこと以外は実施例2と同様の操作を行い、ビタミンAアセテートを含有する粉末30.2kg（ビタミンAアセテートの含有量：48万IU/g）を得た。得られた粉末を水に入れ、3分間煮沸したが、粉末はわずかに膨潤しただけで、形状は保たれ、ビタミンAアセテートの沸騰水中への溶出は認められなかった。

【0033】比較例1

実施例1において、グルコース12kgに代えてサッカロース（ショ糖、非還元糖）12kgを使用したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、ビタミンAアセテートを含有する粉末29kg（ビタミンAアセテートの含有量：48万IU/g）を得た。得られた粉末を沸騰水中に投入したところ、瞬時に崩壊し、白濁した液となった。

【0034】実施例5

JIS K6503に規定された方法で測定したpHが5.6のゼラチン（タイプB、121ブルーム、含水率11.7%）の10kgと水44kgの混合物に酢酸0.46kgを添加して60℃に加温することにより、JIS K6503に規定された方法で測定したpHが4.3であるゼラチンの水溶液54.4kgを得た。得

られた水溶液に酸化でんぷん4kg、グルコース12kg、ビタミンAアセテート（290万IU/g）15kg、エトキシキン4.5kgを添加し、以下実施例1と同様の操作により、乳濁液の調製およびアセチル化でんぷんの粉末を分散させてなる乾燥空気流中への噴霧、得られた微粒子の加熱処理を実施して、ビタミンAアセテートを含有する粉末35.5kg（ビタミンAアセテートの含有量：68万IU/g）を得た。得られた粉末を水に入れ、3分間煮沸したが、粉末はわずかに膨潤しただけで、形状は保たれ、ビタミンAアセテートの沸騰水中への溶出は認められなかった。

【0035】比較例2

実施例5において、酢酸を添加しないこと以外は実施例2と同様の操作を行い、ビタミンAアセテートを含有する粉末30.5kg（ビタミンAアセテートの含有量：67万IU/g）を得た。得られた粉末を沸騰水中に投入したところ、瞬時に崩壊し、白濁した液となった。

【0036】実施例6

実施例1において、ビタミンAアセテート8kgに代えてβ-カロテン8kgを使用したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、β-カロテンを含有する粉末を33kg得た。

【0037】得られた粉末を水に入れ、3分間煮沸したが、粉末はわずかに膨潤しただけで、形状は保たれ、β-カロテンの沸騰水中への溶出は認められなかった。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、脂溶性ビタミンおよび/またはカロチノイドを含有し、熱水中でも崩壊しない粉末を、有効成分の活性を損なうことなく製造することができる。また、本発明によれば、同粉末の製造に際し、アミノ化合物等の成分を添加することなくゼラチンの使用量を低減することができるとともに、加熱処理の温度を低下させることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

A61K 31/595

識別記号

F I

A61K 9/14

E